

DOCKET NO.: 274431US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Yukio KITAIKE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/16951

INTERNATIONAL FILING DATE: December 26, 2003

FOR: MULTILAYER STRUCTURE POLYMER AND RESIN COMPOSITION AS WELL AS ACRYLIC RESIN FILM MATERIAL, ACRYLIC RESIN LAMINATE FILM, PHOTOCURABLE ACRYLIC RESIN FILM OR SHEET, LAMINATE FILM OR SHEET AND LAMINATE MOLDING OBTAINED BY LAMINATING THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-004427	10 January 2003
Japan	2003-041212	19 February 2003
Japan	2003-057335	04 March 2003
Japan	2003-058554	05 March 2003
Japan	2003-058690	05 March 2003
Japan	2003-058692	05 March 2003
Japan	2003-066645	12 March 2003
Japan	2003-069915	14 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/16951. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000

Fax No. (703) 413-2220

(OSMMN 08/03)

03-252  
PCT/JP03/16951

26.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 22 JAN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-004427  
[ST. 10/C]: [JP2003-004427]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

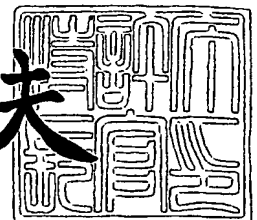
JPO3/16951

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3105861

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021753

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 安部 善紀

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 北嶋 浩一郎

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 阿部 純一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 北池 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 藤井 秀幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル樹脂フィルムおよびこれを積層した積層成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 巾 20 mm の試験片をチャック間距離 25 mm、速度 50 m/min、温度 23℃ の条件で引張試験を行った後の試験片を JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片を JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が 30% 以下であり、ならびに鉛筆硬度（JIS K 5400 に基づく測定）が 2B 以上であるアクリル樹脂フィルム。

【請求項 2】 熱変形温度（ASTM D 648 に基づく測定）が 80℃ 以上である、請求項 1 記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項 3】 片面に絵柄層を有する請求項 1 または 2 記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 記載のアクリル樹脂フィルムを基材に積層したことを特徴とするアクリル積層成形品

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載のアクリル樹脂フィルムに、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形し、アクリル樹脂フィルムと基材を一体化することにより得られた請求項 4 記載の積層成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル樹脂フィルムおよびこれを積層した積層成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インサート成形法、またはインモールド成形法がある。インサート成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを、あらかじめ真空成形等によって三次元の形状に成形し、不要なシートま

たはフィルム部分を除去した後、射出成形金型内に移し、基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。一方、インモールド成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを射出成形金型内に設置し、真空成形を施した後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。

#### 【0003】

インサート成形、またはインモールド成形に用いることができる表面硬度、耐熱性に優れたアクリル樹脂フィルムとして、特定の組成からなるゴム含有重合体と、特定の組成からなる熱可塑性重合体とを特定の割合で混合してなるアクリル樹脂フィルムが開示されている（例えば、特許文献1～4参照。）。このようなアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、クリア塗装の代替材料としての機能を有する。

#### 【0004】

また、インモールド成形に用いることができるゴム成分を含有する多層構造重合体からなる、加工性、柔軟性に富んだアクリル樹脂フィルムが開示されている（例えば、特許文献5参照。）。

#### 【0005】

一方、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるアクリル樹脂フィルムは、透明性、耐候性、柔軟性、加工性における優れた特性を活かし、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品の表面に積層し、車輻内外装、家具・ドア材・窓枠・巾木・浴室内装等の建材用途等の表皮材、マーキングフィルム、高輝度反射材被覆用フィルムとして使用されている。

#### 【0006】

従来、上記用途に用いられているアクリル樹脂フィルム用原料としては、様々な樹脂組成物が提案され、実用化されている。このうち、特に耐候性、透明性に優れ、かつ耐折り曲げ白化性等の耐ストレス白化性に優れたアクリル樹脂フィルムを与える原料として、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、およびグラフト交叉剤を重合体の構成成分とする特定構造の多層構造重

合体が知られている（例えば、特許文献 6、7 参照。）。また、同様の特性を有するアクリル樹脂フィルムの原料としての多層構造重合体が開示されている（例えば、特許文献 8～10 参照。）。

#### 【0007】

近年、インサート成形法、またはインモールド成形法により成形された、表層にアクリル樹脂フィルム層を有する部材が、車輛用途に用いられている。

#### 【0008】

特定の平均粒子径のゴム含有重合体を特定量含有することで、表面硬度、耐熱性、成形性に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献 1 参照。）。平均粒子径  $0.2\ \mu\text{m}$  未満のゴム含有重合体を使用することで、透明性に優れた塗装代替用アクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献 3 参照。）。特定の構造を有するゴム含有重合体を使用することで、表面硬度、耐熱性を損なうことなく、耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用アクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献 4 参照。）。T<sub>g</sub> が約 105℃ のハード芯構造のゴム含有重合体を使用したアクリル樹脂フィルムが提案されており、表面硬度に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献 2 参照。）。しかしながら、これらのアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に懸念がある。

#### 【0009】

具体的には、（1）インサート成形では、真空成形後にアクリル樹脂フィルムまたはアクリル樹脂フィルムを積層した積層シートを取り除くため、またインモールド成形では、基材樹脂からはみ出したアクリル樹脂フィルムを取り除くために打ち抜き加工を行うと、成形品の端部で白化が生じるため、成形品の意匠性が損なわれる、（2）アンダーカットデザインの成形品を金型から取り外す際に白化が生じる、（3）文字等の凸デザインを有する成形品を得るために、凹みのある金型を使用した際、真空または圧空成形後も凹み部分では、アクリル樹脂フィルムが金型に追従せず、さらにアクリル樹脂フィルムの温度が T<sub>g</sub> 以下の状態で、基材樹脂を射出成形しなければならないため、樹脂圧によりフィルムが延伸されると白化が生じ、場合によっては割れてしまう。

#### 【0010】

上述したアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の問題により、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、場合によっては白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要になるなど、工業的利用価値が低かった。

#### 【0011】

また例えば、耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、および透明性に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる（例えば、特許文献6～10参照。）。しかしながら、該公報には、得られたアクリル樹脂フィルムのインサート成形、またはインモールド成形に関する記述はなく、さらには、表面硬度、耐熱性に関する記述もない。また、実施例に記載されている組成のアクリル樹脂フィルムの表面硬度、耐熱性は、いずれも車輛用途に必要なレベルに達していない。加工性、柔軟性に富み、かつ該アクリル樹脂フィルムのインモールド成形に関して記述しているものがあるが（例えば、特許文献5参照。）、上述のアクリル樹脂フィルム同様、表面硬度、耐熱性は車輛用途の必要レベルに達していない。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開平8-323934号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-147237号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-80678号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-80679号公報

##### 【特許文献5】

特開平8-267500号公報

##### 【特許文献6】

特公昭62-19309号公報

##### 【特許文献7】

特公昭63-8983号公報



**【特許文献 8】**

特開平 11-60876 号公報

**【特許文献 9】**

特開平 11-335511 号公報

**【特許文献 10】**

特開 2001-81266 号公報

**【0013】****【発明が解決しようとする課題】**

車輛用アクリル樹脂フィルムの必要な性能として、表面の耐擦傷性が挙げられる。その性能の指標として、鉛筆硬度が 2 B 以上であることが求められる。鉛筆硬度が 2 B 以上であるアクリル樹脂フィルムの場合、該フィルムを用いて得られた成形品は、実用的な耐擦傷性を有し、さらに成形品になるまでの工程中で擦傷による外観不良を起こす問題が少ないため、ドアウエストガーニッシュ、フロントコントロールパネル、パワーウィンドウスイッチパネル、エアバッグカバーなど、各種車輛用部材に使用できる。

**【0014】**

以上のような状況に鑑み、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を有するアクリル樹脂フィルムを提供することを本発明の目的とする。

**【0015】****【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するための本発明によれば、巾 20 mm の試験片をチャック間距離 25 mm、速度 50 mm/min、温度 23℃ の条件で引張試験を行った後の試験片を JIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片を JIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が 30% 以下であり、ならびに鉛筆硬度（JIS K5400 に基づく測定）が 2 B 以上であるアクリル樹脂フィルムおよびこれを積層した積層成形品を提供する。

**【0016】**

本発明によれば、インサート成形、またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するアクリル樹脂フィルムおよびこれを積層した積層成形品を提供することができる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、巾20mmの試験片をチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、さらに鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であることを特徴とする。

#### 【0018】

なお、アクリル樹脂フィルムにインサート成形、またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化は、特定条件下での引張試験における、引張試験前の試験片と引張試験後の試験片とをJIS K7136（曇値の測定方法）の試験方法で測定した値の差に対応している。

#### 【0019】

上記試験方法にて測定した引張試験前と試験後との試験片の値の差が30%以下のアクリル樹脂フィルムを用いた場合、インサート成形またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化が目立たなくなるため、印刷柄が消えることなく、また意匠性が低下することなく成形品を得ることができるため、工業的利用価値は高い。上記試験方法にて測定した値の差は、10%以下がより好ましく、最も好ましくは5%以下である。

#### 【0020】

また、引張速度300mm/min、温度15℃の条件における、引張試験前と試験後の試験片をJIS K7136（曇値の測定方法）の試験方法にて測定した値の差は10%以下であることが好ましい。この条件下で上記試験方法にて測定した値の差が10%以下の場合、通常の木目・メタリック柄よりも白化した

部分が目立つ漆黒調などの印刷柄においても成形白化が目立たなくなるため、工業的利用価値は極めて高くなる。該条件下で上記試験方法にて測定した値の差は、5%以下がより好ましく、最も好ましくは1%以下である。

#### 【0021】

さらに、本発明のアクリル樹脂フィルムは、鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上である。さらにHB以上がより好ましく、最も好ましくはF以上である。鉛筆硬度が2B以上のアクリル樹脂フィルムは、インサート成形またはインモールド成形を施す工程中で傷がつきにくく、さらに成形品の耐擦傷性も良好である。また、車輛用途に使用される場合、アクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がHB以上であると、フロントコントロールパネル等の擦傷の可能性が高い部位に使用することが可能となるため、用途拡大の観点から工業上非常に有用である。鉛筆硬度がF以上であると、ガーゼなど表面の粗い布で擦傷しても傷が目立たなく、鉛筆硬度が2Hのアクリル樹脂フィルムを用いた成形品と同等の実用上の耐擦傷性能を付与することができるため、工業的利用価値は非常に高い。

#### 【0022】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、熱変形温度（ASTM D648に基づく測定）が80℃以上であることが好ましい。熱変形温度が80℃以上の場合、高温で長時間曝露した際に、アクリル樹脂フィルム表面に白化、曇りが見られないため、工業的利用価値は高い。また、車輛用途において、フロントコントロールパネルなど、車内で直射日光を受ける部分にも該アクリル樹脂フィルムを使用することができ、用途がさらに拡大するという観点から、熱変形温度が90℃以上であることがより好ましい。

#### 【0023】

特に限定されるわけではないが、上述のような耐成形白化性と表面硬度、耐熱性を両立するアクリル樹脂フィルムは、以下に示す多層構造重合体（I）、またはこれとメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性樹脂（II）からなる樹脂組成物（III）、から得られる。

##### （1）多層構造重合体（I）

## 最内層重合体 (I-A)

(I-A1) アクリル酸アルキルエステル	50～99.9質量%
(I-A2) メタクリル酸アルキルエステル	0～49.9質量%
(I-A3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
(I-A4) 多官能性単量体	0～10質量%
(I-A5) グラフト交叉剤	0.1～5質量%

## 中間層重合体 (I-B)

(I-B1) アクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
(I-B2) メタクリル酸アルキルエステル	9.9～90質量%
(I-B3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%
(I-B4) 多官能性単量体	0～10質量%
(I-B5) グラフト交叉剤	0.1～5質量%

## 最外層重合体 (I-C)

(I-C1) メタクリル酸アルキルエステル	80～100質量%
(I-C2) アクリル酸アルキルエステル	0～20質量%
(I-C3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体	0～20質量%。

## 【0024】

以上を構成成分とし、中間層重合体 (I-B) 単独の  $T_g$  が  $25 \sim 100^\circ\text{C}$  であることが好ましい。

## 【0025】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸  $n$ -ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸  $n$ -オクチル等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して使用することができる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸  $n$ -ブチルである。

## 【0026】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタク

リル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸  $n$ -ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0027】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0028】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いることができる。多官能性単量体とは、同程度の共重合性の二重結合を 1 分子内に 2 個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0029】

また、多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0030】

最内層重合体 (I-A) を構成するグラフト交叉剤 (I-A5) とは、異なる共重合性の二重結合を 1 分子内に 2 個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、共重合性の  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらの

うち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤 (I-A 5) は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

#### 【0031】

最内層重合体 (I-A) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-A 1) の含有量は、50～99.9質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、より好ましくは55質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。また、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度の観点から、より好ましくは79.9質量%以下、最も好ましくは69.9質量%以下である。

#### 【0032】

最内層重合体 (I-A) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A 2) の含有量は、0～49.9質量%が好ましい。より好ましくは20質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。また、より好ましくは44.9質量%以下、最も好ましくは39.9質量%以下である。

#### 【0033】

最内層重合体 (I-A) 中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-A 3) は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0034】

最内層重合体 (I-A) 中の多官能性単量体 (I-A 4) の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは0.1質量%以上、6質量%以下である。

#### 【0035】

最内層重合体 (I-A) 中のグラフト交叉剤 (I-A 5) の含有量は、0.1～5質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上、2質量%以下であ

る。

#### 【0036】

特に限定されるわけではないが、最内層重合体 (I-A) 単独の  $T_g$  は、 $10^{\circ}\text{C}$  以下が好ましい。より好ましくは  $0^{\circ}\text{C}$  以下である。該  $T_g$  が  $10^{\circ}\text{C}$  以下の場合、得られる多層構造重合体は好ましい耐衝撃性を発現するため、好ましい。

#### 【0037】

多層構造重合体中の最内層重合体 (I-A) の含有量は  $15\sim 50$  質量%が好ましい。 $15$  質量%以上の場合、得られるアクリル樹脂フィルムに耐成形白化性を付与することができ、製膜性とインサート成形およびインモールド成形可能な靱性を両立させることができる。また、 $50$  質量%以下の場合、車輛用途に必要な表面硬度および耐熱性を兼ね備えたフィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは  $35$  質量%以下である。

#### 【0038】

最内層重合体 (I-A) は、単層でも良いが、より好ましくは2層形成をする。特に限定はされないが、最内層重合体 (I-A) 中の2層の単量体構成比は異なっていることが好ましい。

#### 【0039】

最内層重合体 (I-A) が2層からなる場合、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、耐衝撃性、および表面硬度の観点から、内側層 (I-A<sub>1</sub>) の  $T_g$  は外側層 (I-A<sub>2</sub>) の  $T_g$  よりも低いほうが好ましい。具体的には、内側層 (I-A<sub>1</sub>) の  $T_g$  は、耐成形白化性および耐衝撃性の観点から  $-30^{\circ}\text{C}$  未満が好ましく、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の  $T_g$  は、表面硬度の観点から  $-15^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$  が好ましい。また、表面硬度の観点から、最内層重合体 (I-A) 中の内側層 (I-A<sub>1</sub>) の含有量は  $1\sim 20$  質量%が好ましく、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の含有量は  $80\sim 99$  質量%が好ましい。

#### 【0040】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B<sub>1</sub>) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、ア

クリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチルである。

#### 【0041】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0042】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0043】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いればよい。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0044】

多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0045】

中間層重合体 (I-B) を構成するグラフト交叉剤 (I-B 5) としては、共



重合性の  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤 (I-B 5) は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上、かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

#### 【0046】

中間層重合体 (I-B) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-B 1) の含有量は、9.9~90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは19.9質量%以上、最も好ましくは29.9質量%以上である。また、より好ましくは60質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

#### 【0047】

中間層重合体 (I-B) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-B 2) の含有量は、9.9~90質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは39.9質量%以上、最も好ましくは49.9質量%以上である。また、より好ましくは80質量%以下、最も好ましくは70質量%以下である。

#### 【0048】

中間層重合体 (I-B) 中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-B 3) の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0049】

中間層重合体 (I-B) 中の多官能性単量体 (I-B 4) の含有量は、0~10質量%が好ましい。より好ましくは6質量%以下である。

#### 【0050】

中間層重合体 (I-B) 中のグラフト交叉剤 (I-B5) の含有量は、0.1～5 質量%が好ましい。0.1 質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5 質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは 0.5 質量%以上であり、2 質量%以下である。

#### 【0051】

中間層重合体 (I-B) 単独の T<sub>g</sub> は、25～100℃の範囲であることが好ましい。T<sub>g</sub> が 25℃以上の場合、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度および耐熱性が車輛用途に必要なレベルとなるため、好ましい。より好ましくは 40℃以上、最も好ましくは 50℃以上である。また T<sub>g</sub> が 100℃以下の場合、耐成形白化性および製膜性の良好なアクリル樹脂フィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは 80℃以下、最も好ましくは 70℃以下である。

#### 【0052】

このように、特定の組成および T<sub>g</sub> の中間層重合体 (I-B) を設けることで、これまで実現困難であった、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性を両立させるアクリル樹脂フィルムを得ることができる。

#### 【0053】

特に限定されるわけではないが、好ましい多層構造重合体中の中間層重合体 (I-B) の含有量は、5～35 質量%が好ましい。この範囲内であれば、上述の耐成形白化性と、表面硬度および耐熱性を両立するために重要な中間層重合体 (I-B) の機能を発現させることができるとともに、得られるアクリル樹脂フィルムのその他の物性、例えば、製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため好ましい。より好ましくは 20 質量%以下である。

#### 【0054】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C1) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-

ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0055】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C2) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチルである。

#### 【0056】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体は、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

#### 【0057】

最外層重合体 (I-C) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-C1) の含有量は、80~100質量%が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度、耐熱性の観点から、より好ましくは90質量%以上、最も好ましくは93質量%以上である。また、より好ましくは99質量%以下である。

#### 【0058】

最外層重合体 (I-C) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-C2) の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは1質量%以上である。また、より好ましくは10質量%以下、最も好ましくは7質量%以下である。

#### 【0059】

最外層重合体 (I-C) 中の共重合可能な二重結合を有する単量体 (I-C3) の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0060】

特に限定されないが、最外層重合体 (I-C) の重合時に連鎖移動剤を使用し、最外層重合体 (I-C) の分子量を調整することができる。この連鎖移動剤は通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いるのが好ましく、具体例としては、炭素数 2~20 のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素等が挙げられ、これらは単独、または二種以上を混合して使用できる。連鎖移動剤の含有量は、該重合体 (I-C) の単量体 ((I-C1) ~ (I-C3)) 100 質量部に対して、0.01~5 質量部が好ましい。より好ましくは 0.2 質量部以上、最も好ましくは 0.4 質量部以上である。

#### 【0061】

特に限定されないが、最外層重合体 (I-C) 単独の Tg は、60℃以上が好ましい。該 Tg が 60℃以上の場合、車輛用途に適した表面硬度、および耐熱性を有するアクリル樹脂フィルムが得られるため、好ましい。より好ましくは 80℃以上、最も好ましくは 90℃以上である。

#### 【0062】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最外層重合体 (I-C) の含有量は 15~80 質量% が好ましい。該含有量が 15 質量% 以上の場合、表面硬度、および耐熱性の観点から好ましい。より好ましくは 45 質量% 以上である。また該含有量が 80 質量% 以下の場合、得られるフィルムに耐成形白化性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため、好ましい。

#### 【0063】

本発明の多層構造重合体は、上述した各 (I-A)、(I-B)、および (I-C) の重合体層から構成されるものであるが、さらに該多層構造重合体が目的とする、優れた耐成形白化性を得るためには、多層構造重合体のゲル含有率が少なくとも 50% であることが好ましい。より好ましくは 60% 以上である。この場合のゲル含有率とは、所定量 (抽出前質量) の多層構造重合体をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し (抽出後質量)、以下の方法にて算出した値のものである：

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \text{抽出後質量 (g)} / \text{抽出前質量 (g)} \times 100.$$

## 【0064】

耐成形白化性の点から述べると、ゲル含有率は大きい程有利であるが、易成形性の点から述べると、ある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有率は80%以下が好ましい。

## 【0065】

多層構造重合体を製造するに際しては、多層構造重合体の重量平均粒子径は、 $0.03\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。得られるアクリル樹脂フィルムの機械的特性の観点から、より好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.09\mu\text{m}$ 以上である。また、耐成形白化性および透明性の観点から、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.13\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0066】

多層構造重合体の製造法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、特にこれに制限されることはなく、例えば、乳化重合後、最外層重合体（I-C）の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても行うことができる。

## 【0067】

また、特に限定されるわけではないが、多層構造重合体を乳化重合により製造する場合は、多層構造重合体中の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し重合した後、中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体、あるいは単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法が好ましい。

## 【0068】

最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合させることにより、特にアセトン中に分散させた際に、その分散液中に存在する直径 $55\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が多層構造重合体100gあたり0～50個である多層構造重合体を容易に得ることができる。こうして得られた多層構造重合体を原料に用いたアクリル樹脂フィルムは、フィルム中のフィッシュアイ数が少ないという特性を有し、特に

印刷抜けが発生しやすい印圧の低い淡色の木目柄やメタリック調、漆黒調等のベタ刷りのグラビア印刷を施した場合でも、印刷抜けが少なく、高いレベルでの印刷性を有するため、好ましい。

#### 【0069】

乳化液を調製する際に使用される界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、およびノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、ロジン石鹼、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。このうち、特に昨今問題となっている内分泌かく乱化学物質からの生態系保全の点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩が好ましい。上記界面活性剤の好ましい具体例としては、三洋化成工業社製のNC-718、東邦化学工業社製のフォスファノールLS-529、フォスファノールRS-610NA、フォスファノールRS-620NA、フォスファノールRS-630NA、フォスファノールRS-640NA、フォスファノールRS-650NA、フォスファノールRS-660NA、花王社製のラテムルP-0404、ラテムルP-0405、ラテムルP-0406、ラテムルP-0407等が挙げられる。

#### 【0070】

また、乳化液を調製する方法としては、水中に単量体混合物を仕込んだ後、界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後、単量体混合物を投入する方法、単量体混合物中に界面活性剤を仕込んだ後、水を投入する方法等が挙げられる。このうち、水中に単量体を仕込んだ後界面活性剤を投入する方法、および水中に界面活性剤を仕込んだ後単量体混合物を投入する方法、が多層構造重

合体を得る方法としては好ましい。

#### 【0071】

また、最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を水、および界面活性剤と混合して調製した乳化液を調製するための混合装置としては、攪拌翼を備えた攪拌機およびホモジナイザー、ホモキサー等の各種強制乳化装置、膜乳化装置等が挙げられる。

#### 【0072】

また、調製する乳化液としては、W/O型、O/W型のいずれの分散構造でも使用することができるが、特に水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型で、分散相の油滴の直径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0073】

一方、多層構造重合体を構成する最内層重合体（I-A）、中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を形成する際に使用する重合開始剤は公知のものが使用でき、その添加方法は、水相、単量体相のいずれか片方、または双方に添加する方法を用いることができる。特に好ましい開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

#### 【0074】

特に、上述の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合した後、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法においては、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリットを含む水溶液を重合温度まで昇温した後、調製した乳化液を反応器に供給して重合し、次いで過酸化剤等の重合開始剤を含む中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物を順次反応器に供給し、重合する方法が、本発明の多層構造重合体を得る方法としては最も好ましい。

## 【0075】

なお、重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、好ましくは40～120℃、さらに好ましくは60～95℃である。

## 【0076】

上記の方法で得られる好ましい多層構造重合体を含むポリマーラテックスを必要に応じて濾材を配した濾過装置を用いて処理することができる。この濾過処理は、重合中に発生するスケールのラテックスからの除去、あるいは重合原料中、また重合中に外部から混入する夾雑物を除去するためのものであり、多層構造重合体を得るためにより好ましい方法である。

## 【0077】

なお、その際使用される濾材を配した濾過装置としては、袋状のメッシュフィルターを利用したISP フィルターズ・ピーターイー・リミテッド社のGAF フィルターシステムや円筒型濾過室内の内側面に円筒型の濾材を配し、該濾材内に攪拌翼を配した遠心分離型濾過装置、あるいは濾材が該濾材面に対して水平の円運動および垂直の振幅運動をする振動型濾過装置が好ましい。

## 【0078】

多層構造重合体は、上述の方法で製造した重合体ラテックスから多層構造重合体を回収することによって製造することができる。重合体ラテックスから多層構造重合体を回収する方法としては、特に限定はされないが、塩析または酸析凝固、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法が挙げられ、粉状で回収される。

## 【0079】

このうち、金属塩を用いて塩析処理する場合、最終的に得られた多層構造重合体中への残存金属含有量を800 ppm以下にすることが好ましい。特に、マグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なくしないと、最終的に得られた多層構造重合体を原料としたアクリル樹脂フィルムを沸騰水中に浸漬する際、白化現象を生じ、実用上大きな問題となる。なお、カルシウム系、硫酸系凝固を行うと、比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには、残存金属量を800 ppm以下にすることが必要であり、微量であるほどよい。



## 【0080】

本発明では、多層構造重合体 (I) を単独で用いることができるが、以下に示す熱可塑性重合体 (II) を併用した樹脂組成物 (III) を用いることもできる。

## 【0081】

## (2) 熱可塑性重合体 (II)

本発明に用いられる熱可塑性重合体 (II) は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分としていることが好ましい。具体的には、炭素数 1～4 のメタクリル酸アルキルエステル 50～100 質量%と、アクリル酸アルキルエステル 0～50 質量%と、必要によりこれらと共重合可能な二重結合を有する他の単量体の少なくとも一種 0～50 質量%と、からなり、還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) が 0.15 g/L 以下である重合体である。

## 【0082】

熱可塑性重合体 (II) を構成するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられるが、これらのうちメタクリル酸メチルが好ましい。

## 【0083】

熱可塑性重合体 (II) を構成するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル等が使用できるが、これらのうちアクリル酸メチルが好ましい。

## 【0084】

熱可塑性重合体 (II) を構成する共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、公知の単量体を使用できる。

## 【0085】

熱可塑性重合体 (II) 中のメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度および耐熱性の観点から、50～100 質量%が好ましい。好ましくは 80 質量%以上であり、99.9 質量%以下である。

## 【0086】

熱可塑性重合体 (II) 中のアクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与する観点から、0～50質量%が好ましい。好ましくは0.1質量%以上であり、20質量%以下である。

## 【0087】

熱可塑性重合体 (II) の還元粘度 (重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定) は、得られるアクリル樹脂フィルムのインサート成形性およびインモールド成形性、および製膜性の観点から、0.15g/L以下が好ましい。より好ましくは0.1g/L以下である。

## 【0088】

## (3) 樹脂組成物 (III)

本発明の樹脂組成物 (III) は、多層構造重合体 (I) 1～99質量%、熱可塑性重合体 (II) 1～99質量%からなる。得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、樹脂組成物 (III) 中の多層構造重合体 (I) の含有量は、より好ましくは50質量%以上、最も好ましくは70質量%以上である。樹脂組成物 (III) 中の熱可塑性重合体 (II) の含有量は、より好ましくは50質量%以下、最も好ましくは30質量%以下である。

## 【0089】

本発明の樹脂組成物 (III) の好ましいゲル含有率は、耐成形白化性および製膜性の観点から、50～80%であることが好ましい。より好ましいゲル含有率は60%以上であり、70%以下、さらに最も好ましくは68%以下である。

## 【0090】

本発明では、上述の熱可塑性重合体 (III) とは別に、重合体の還元粘度 (重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定) 0.15g/Lを越える熱可塑性重合体 (IV) を使用することができる。該熱可塑性重合体 (IV) は、メタクリル酸メチル50～100質量%と、必要によりこれと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50質量%とからなり、フィルム製膜性を良好とする成分である。

## 【0091】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含むことができる。

## 【0092】

基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、より好ましくは400以上である。分子量が300以上の紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等を防止することができる。また一般的に、分子量が高い紫外線吸収剤ほど、フィルム状態に加工した後の長期的なブリードアウトが起こりにくく、分子量が低いものよりも紫外線吸収性能が長期間に渡り持続する。

## 【0093】

さらに、紫外線吸収剤の分子量が300以上であると、アクリル樹脂フィルム状物がTダイから押し出され冷却ロールで冷やされるまでの間に、紫外線吸収剤が揮発する量が少ない。従って、残留する紫外線吸収剤の量が十分なので良好な性能を発現する。また、揮発した紫外線吸収剤がTダイ上部にあるTダイを吊るすチェーンや排気用のフードの上で再結晶して経時的に成長し、これがやがてフィルム上に落ちて、外観上の欠陥になるという問題も少なくなる。

## 【0094】

紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用できる。前者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブLA-31、後者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン1577等が挙げられる。

## 【0095】

本発明のアクリル樹脂フィルムが車輛用途に使用される場合、各種自動車メー

カーの車輛規格にある耐整髪料性、および耐芳香剤性の特性が必要となる。これらの特性を考慮すると、使用する紫外線吸収剤は、整髪料、および芳香剤をアクリル樹脂フィルムに塗布した際に紫外線吸収剤が結晶化しにくい、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン 234、チヌビン 329、チヌビン 1577 が特に好ましい。これらの紫外線吸収剤を使用すると、整髪料、および芳香剤が付いた時に外観変化が起こらない。また、アクリル樹脂フィルムの耐光性、および耐薬品性をより向上させるために、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤を、これらの紫外線吸収剤と併用するのが好ましい。

#### 【0096】

本発明で用いられるアクリル樹脂フィルムの製造法としては、熔融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法等の公知の方法が挙げられるが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

#### 【0097】

また、本発明のアクリル樹脂フィルムは、各種基材に意匠性を付与するために、必要に応じて適当な印刷法により印刷したものをを用いることができる。この場合、アクリル樹脂フィルムに片側印刷処理を施して、片面に絵柄等が印刷されたフィルムとして用いることが好ましい。また、成形時には印刷面を基材樹脂との接着面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。また、基材となるプラスチックの色調を活かし、透明な塗装の代替として用いる場合には、透明なまま使用することができる。特に、このような基材の色調を活かす用途には、アクリル樹脂フィルムは、塩化ビニルやポリエステル樹脂フィルムに比べ、透明性、深み感や高級感の点で優れている。

#### 【0098】

さらに、必要に応じて公知の方法により本発明のアクリル樹脂フィルムの光沢を低減させることができる。具体的には、無機充填剤、または架橋性高分子粒子を混練する方法、エポキシ基含有単量体を共重合する方法、水酸基を有する直鎖状重合体を使用する方法、エンボス加工する方法等で実施することができる。また、本発明のアクリル樹脂フィルムに着色加工したものをを用いることができる。

#### 【0099】

アクリル樹脂フィルムの厚みは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $30 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ である。 $500 \mu\text{m}$ 以下の場合、インサート成形およびインモールド成形に適した剛性であり、安定してフィルムを製造することができるため、好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、基材の保護性、得られる成形品に深み感を付与することができるため、好ましい。

#### 【0100】

成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明によるアクリル積層成形品であれば、アクリル樹脂フィルム自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的利用価値は高い。

#### 【0101】

本発明のアクリル積層成形品は、本発明のアクリル樹脂フィルムを溶融接着等により基材に積層したことを特徴とするものである。具体的には、アクリル樹脂フィルムに、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後、基材である樹脂を射出成形し、該アクリル樹脂フィルムと基材を一体化することにより得たものであることが好ましい。

#### 【0102】

基材となる樹脂は、アクリル樹脂フィルムと溶融接着可能なものであることが好ましい。例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が好ましく、特にABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の熱融着しない基材樹脂でも接着性の層を用いることでアクリル樹脂フィルムと基材とを成形時に接着させることは可能である。

#### 【0103】

本発明の積層成形品は、二次元形状の積層体に成形する場合、熱融着できる基材に対しては、熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。熱融着

しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合せることは可能である。

#### 【0104】

三次元形状の積層体に成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の方法を用いることができ、生産性の点からインモールド成形法が特に好ましい。

#### 【0105】

インモールド成形法は、アクリル樹脂フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。この方法は、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるため、作業性、経済性の点から好ましい。加熱温度は、アクリル樹脂フィルムが軟化する温度以上が望ましい。具体的にはフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常70℃以上である。また、あまり温度が高いと、表面外観が悪化したり、離型性が悪くなる傾向にある。これもフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は170℃以下が好ましい。

#### 【0106】

さらに、エネルギー効率の観点からは、真空成形時の予備過熱温度は低い方が好ましい。具体的には135℃以下が好ましい。また、予備加熱温度が低くとも成形ができるフィルムは、予備加熱温度を低くする代わりに予備加熱時間を短くすることもできる。この場合は、真空成形のハイサイクル化が可能となり、工業的利用価値が高い。

#### 【0107】

このように、真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、アクリル樹脂フィルムは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

#### 【0108】

本発明のアクリル樹脂フィルムを積層した積層成形品は、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックペゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメ

ント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装用途、A V機器や家具製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。

#### 【0109】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の性能を両立させたものであり、従来の使用用途を飛躍的に広げることが可能である。特に、本発明のアクリル樹脂フィルムにインサート成形およびインモールド成形を施した際の耐成形白化性に優れており、本発明のアクリル樹脂フィルムを用いることにより、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要でなくなる、ために工業的利用価値が極めて高い。

#### 【0110】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるのは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

#### 【0111】

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
n-ブチルアクリレート	n-BA
スチレン	St
1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート	1, 3-BD

アリルメタクリレート	AMA
クメンハイドロパーオキサイド	CHP
t-ブチルハイドロパーオキサイド	t-BH
t-ヘキシルハイドロパーオキサイド	t-HH
n-オクチルメルカプタン	n-OM
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	EDTA。

## 【0112】

## &lt;1. 多層構造重合体 (I-1) の製造&gt;

攪拌機を備えた容器に脱イオン水10.8部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.5部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

## 【0113】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水139.2部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体 (I-1-A<sub>1</sub>) の重合を完結した。続いて、MMA 9.6部、n-BA 14.4部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体 (I-1-A<sub>2</sub>) を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体 (I-1-A<sub>1</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は-48℃、架橋弾性重合体 (I-1-A<sub>2</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は-10℃であった。

## 【0114】

続いて、MMA 6部、MA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後



、60分間反応を継続させ、中間層重合体 (I-1-B) を形成させた。なお、中間層重合体 (I-1-B) 単独の  $T_g$  は  $60^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 【0115】

次いで、MMA 57部、MA 3部、 $n$ -OM 0.264部、 $t$ -BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体 (I-1-C) を形成し、多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-1-C) 単独の  $T_g$  は  $99^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 【0116】

重合後測定した重量平均粒子径は  $0.11\mu\text{m}$  であった。

#### 【0117】

得られた多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き  $62\mu\text{m}$ ) を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム 3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-1) を得た。多層構造重合体 (I-1) のゲル含有率は、70% であった。

#### 【0118】

##### <2. 多層構造重合体 (I-2) の製造>

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 10.8部を仕込んだ後、MMA 0.3部、 $n$ -BA 4.5部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤 (東邦化学工業社製: フォスファノール RS610NA) 1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

#### 【0119】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水 139.2部を投入し、 $75^{\circ}\text{C}$  に昇温し、さらに、イオン交換水 5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20部、硫酸第一鉄 0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しな

がら、乳化液を8分間にわたり該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体(I-2-A<sub>1</sub>)の重合を完結した。続いて、MMA 9.6部、n-BA 14.4部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体(I-2-A<sub>2</sub>)を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体(I-2-A<sub>1</sub>)単独のT<sub>g</sub>は-48℃、架橋弾性重合体(I-2-A<sub>2</sub>)単独のT<sub>g</sub>は-10℃であった。

#### 【0120】

続いて、MMA 6部、MA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-2-B)を形成させた。なお、中間層重合体(I-2-B)単独のT<sub>g</sub>は60℃であった。

#### 【0121】

次いで、MMA 59.4部、MA 0.6部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-2-C)を形成し、多層構造重合体(I-2)の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-2-C)単独のT<sub>g</sub>は104℃であった。

#### 【0122】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

#### 【0123】

得られた多層構造重合体(I-2)の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ(平均目開き62μm)を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体(I-2)を得た。多層構造重合体(I-2)のゲル含有率は、70%であった。

#### 【0124】

### <3. 多層構造重合体(I-3)の製造>

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8.5部を仕込んだ後、MMA 0.3部

、 $n$ -BA 4.5部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学好調社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

#### 【0125】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水186.5部を投入し、70℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体（I-3-A<sub>1</sub>）の重合を完結した。続いて、MMA 1.5部、 $n$ -BA 22.5部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体（I-3-A<sub>2</sub>）を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体（I-3-A<sub>1</sub>）および架橋弾性重合体（I-3-A<sub>2</sub>）各々のT<sub>g</sub>は-48℃であった。

#### 【0126】

続いて、MMA 6部、 $n$ -BA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体（I-3-B）を形成させた。なお、中間層重合体（I-3-B）単独のT<sub>g</sub>は20℃であった。

#### 【0127】

次いで、MMA 55.2部、 $n$ -BA 4.8部、 $n$ -OM 0.19部、 $t$ -BH 0.08部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体（I-3-C）を形成し、多層構造重合体（I-3）の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体（I-3-C）単独のT<sub>g</sub>は84℃であった。

#### 【0128】

重合後測定した重量平均粒子径は  $0.12\ \mu\text{m}$  であった。

【0129】

得られた多層構造重合体 (I-3) の重合体ラテックスを濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き  $62\ \mu\text{m}$ ) を取り付け、振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム 3 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-3) を得た。多層構造重合体 (I-3) のゲル含有率は、60% であった。

【0130】

< 4. 多層構造重合体 (I-4) の製造 >

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水 310 部を入れ  $80^\circ\text{C}$  に昇温し、以下に示す (イ) を添加し、攪拌を行いながら以下に示す原料 (ロ) (最内層重合体 (I-4-A) 用原料) を連続的に添加し、その後さらに 120 分間重合を行い、最内層重合体 (I-4-A) のラテックスを得た。なお、最内層重合体 (I-4-A) 単独の  $T_g$  は  $-35^\circ\text{C}$  であった。

【0131】

そのラテックスに、引き続いて、脱イオン水 10 部およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15 部を加え、15 分間保持し、攪拌を行いながら、窒素雰囲気下  $80^\circ\text{C}$  で、以下に示す原料 (ハ) (最外層重合体 (I-4-C) 用原料) を 100 分間にわたって連続的に添加し、その後さらに  $80^\circ\text{C}$  で 60 分間連続して重合を行うことにより最外層重合体 (I-4-C) を形成し、多層構造重合体 (I-4) のラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-4-C) 単独の  $T_g$  は  $99^\circ\text{C}$  であった。得られた多層構造重合体 (I-4) の重量平均粒子径は  $0.12\ \mu\text{m}$  であった。

【0132】

この多層構造重合体 (I-4) ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体 (I-4) を得た。

【0133】

(イ) モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と

ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との	
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	0.5 部
炭酸ナトリウム	0.1 部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5 部
硫酸第一鉄	0.00024 部
EDTA	0.00072 部
(ロ) n-B A	81.0 部
S t	19.0 部
AMA	1.0 部
t-B H	0.25 部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と	
ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との	
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.1 部
(ハ) MMA	57.0 部
MA	3.0 部
n-OM	0.2 部
t-B H	0.1 部。

## 【0134】

## &lt;5. 層構造重合体 (I-5) の製造&gt;

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水 244 部を入れ 80℃ に昇温し、以下に示す (イ) を添加し、攪拌を行いながら以下に示す原料 (ロ) (最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) 用原料) の 1/15 を仕込み、15 分保持した。その後、残りの原料 (ロ) を水に対する単量体混合物の増加率 8%/時間で連続的に添加した。その後 60 分間保持して、最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) のラテックスを得た。なお、最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) 単独の T<sub>g</sub> は 24℃ であった。

## 【0135】

続いて、そのラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部を加え、15 分保持し、窒素雰囲気下 80℃ で攪拌を行いながら、以下に示す

原料 (ハ) (架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率 4 %/時間 で連続的に添加した。その後 120 分間保持して、架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) の重合を行うことにより、ゴム重合体 ((I-5-A<sub>1</sub>) + (I-5-A<sub>2</sub>)) のラテックスを得た。なお、架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) 単独の T<sub>g</sub> は -38℃ であった。

#### 【0136】

このラテックスに、引き続いて、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 部を加え、15 分保持し、窒素雰囲気下 80℃ で攪拌を行いながら、以下に示す原料 (ニ) (最外層重合体 (I-5-C) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率 10 %/時間 で連続的に添加した。その後 60 分間保持して最外層重合体 (I-5-C) の重合を行うことにより、多層構造重合体 (I-5) ラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-5-C) 単独の T<sub>g</sub> は 99℃ であった。得られた多層構造重合体 (I-5) の重量平均粒子径は 0.28 μm であった。

#### 【0137】

この多層構造重合体 (I-5) ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体 (I-5) を得た。

#### 【0138】

(イ) ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部

硫酸第一鉄 0.00012 部

EDTA 0.0003 部

(ロ) MMA 22.0 部

n-B A 15.0 部

S t 3.0 部

AMA 0.4 部

1, 3-B D 0.14 部

t-B H 0.18 部

モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40 % と

ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物		1.0 部
(ハ) n-B A		50.0 部
S t		10.0 部
A M A		0.4 部
1, 3-B D		0.14 部
t-H H		0.2 部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物		1.0 部
(ニ) M M A		57.0 部
M A		3.0 部
n-O M		0.3 部
t-B H		0.06 部。

## 【0139】

得られた多層構造重合体 (I-1) ~ (I-5)、熱可塑性重合体 (II)、およびフィルムは以下の試験法により諸物性を測定した。

## 【0140】

## (1) 多層構造重合体 (I) の重量平均粒子径

乳化重合にて得られた多層構造重合体 (I) のポリマーラテックスを大塚電子(株)製の光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的光散乱法で測定した。

## 【0141】

## (2) 多層構造重合体 (I)、および樹脂組成物 (III) のゲル含有率

所定量 (抽出前質量) の多層構造重合体 (I) (重合後、得られた凝固粉)、および樹脂組成物 (III) (押出後得られたペレット状物) をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し (抽出後質量)、以下の式にて算出した:

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \text{抽出後質量 (g)} / \text{抽出前質量 (g)} \times 100。$$

## 【0142】

(3) 多層構造重合体 (I) のガラス転移温度 ( $T_g$ )

ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989)] に記載されている値を用いて FOX の式から算出した。

## 【0143】

## (4) 熱可塑性重合体 (II) の還元粘度

重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定した。

## 【0144】

## (5) フィルムの引張試験

東洋精機製作所社製ストログラフ T を用い、巾 20 mm の試験片を使用し、表 2 欄外記載の条件で JIS K7127 の試験方法に従って行った。

## 【0145】

## (6) フィルムの曇価

JIS K7136 の試験方法に従って測定した (ヘイズ値が 40% を越えるフィルムに関しても同様の試験方法で実施した)。

## 【0146】

## (7) フィルムの表面光沢

グロスメーター (ムラカミカラーリサーチラボラトリー製 GM-26D 型) を用い、60°での表面光沢を測定した。

## 【0147】

## (8) フィルムの HDT (熱変形温度)

フィルム組成物ペレットを、射出成形にて ASTM D648 に基づく熱変形温度測定試片に成形し、60℃で 4 時間アニール後、低荷重 (0.45 MPa) で ASTM D648 に従って測定した。

## 【0148】

## (9) 成形品の耐熱老化性試験

成形品を 80℃、400 時間加熱した時の外観評価を示す。表示は以下のとおりである。

○: 変化なし



×：白化、曇りあり。

【0 1 4 9】

(1 0) 成形品の鉛筆硬度

J I S K 5 4 0 0 に従って測定した。

【0 1 5 0】

(1 1) 成形品の耐擦傷性

5枚重ねのガーゼ上に0. 0 4 9 M P a の荷重をかけ、ストローク1 0 0 mm 間を3 0 往復／分の速さで2 0 0 往復擦傷した時の成形品の外観評価を示す。表示は以下の通りである。

○：傷つきなし

△：傷つきあり

×：傷つきあり、擦傷した部分に白化も見られる。

【0 1 5 1】

(1 2) 成形品の耐芳香剤性

成形品の表面に、内径3 8 mm、高さ1 5 mmのポリエチレン製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤（「グレイスメイトポピー柑橘系」、ダイヤケミカル社製）を5 m L 注入する。開口部にガラス板で蓋をした後、5 5 ℃に保持した恒温槽に入れ4 時間放置する。試験後、圧着器を取り外し、試験片を水洗した後、風乾し、試験部の表面状態を観察する。評価基準は以下のとおりである。

○：変化なし

×：結晶状物が析出した。

【0 1 5 2】

(1 3) 耐成形白化性

基材樹脂に耐熱性A B S 樹脂バルクサムT M 2 5 B （U M G A B S 社製）、および木目調および漆黒調にグラビア印刷を施したアクリル樹脂フィルムを用いて、真空引き機能を有し、金型の底（成形品の表面側）に1 c m<sup>2</sup>四方の凹み（深さ1 mm）がある金型を用いて、J 8 5 E L I I 型射出成形機（日本製鋼所社製）およびホットパックシステム（日本写真印刷社製）を組み合わせたインモール

ド成形装置により、インモールド成形（フィルム真空成形条件：温度 260℃ 加熱時間 15 秒、射出成形条件：シリンダー温度 250℃ 射出速度 30% 射出圧力 43%）を行った時の成形品 1 cm<sup>2</sup> 四方凸部分の状態を観察した。表示は以下の通りである。

（白化に関して）

○：フィルム白化なし

△：フィルム弱い白化あり

×：フィルム強い白化あり

（割れに関して）

○：フィルム割れなし

×：フィルム割れあり。

#### 【0153】

（実施例 1）

多層構造重合体（I-1）100部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製「商品名：チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0154】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度180～240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。

#### 【0155】

なお、成形品の評価は、耐成形白化性評価用に作製した成形品で実施した。

#### 【0156】

（実施例 2、3）

多層構造重合体（I-1）、および熱可塑性重合体（II）であるMMA/M

A共重合体 ( $\text{MMA}/\text{MA}=99/1$ 、還元粘度  $\eta_{sp}/c=0.06\text{ L/g}$ ) を、それぞれ表1に示す割合で混合する以外は実施例1と同様に実施した。

【0157】

(実施例4)

多層構造重合体 (I-2)、および実施例2で用いた熱可塑性重合体 (II) を、それぞれ表1に示す割合で混合する以外は実施例1と同様に実施した。

【0158】

(実施例5)

実施例3において、紫外線吸収剤をチヌビン234の代わりに、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-31」2.1部を使用する以外は実施例3と同様に実施した。

【0159】

(比較例1)

多層構造重合体 (I-3) 100部、配合剤として旭電化工業社製「商品名：LA-31」2.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機 (池貝鉄工 (株) 製PCM-30) に供給し、混練してペレットを得た。

【0160】

上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機 ( $L/D=26$ ) を用いてシリンダー温度180~240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのフィルムを製膜し、評価した。

【0161】

なお、成形品の評価は、耐成形白化性評価用に作製した成形品で実施した。

【0162】

(比較例2)

多層構造重合体 (I-4)、および実施例2で用いた熱可塑性重合体 (II)

を表 1 に示す割合で混合する以外は比較例 1 と同様に実施した。

【0163】

(比較例 3)

多層構造重合体 (I-5)、および実施例 2 で用いた熱可塑性重合体 (II) を表 1 に示す割合で混合する以外は比較例 1 と同様に実施した。

【0164】

【表 1】

表 1		多層構造重合体 添加量(部)					熱可塑性重合体 II 添加量(部)	樹脂組成物 III のゲル含有率 (%)
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5		
	実施例 1	100						70
	実施例 2	90					10	63
	実施例 3	75					25	52.5
	実施例 4		90				10	63
	実施例 5	75					25	52.5
	比較例 1			100				60
	比較例 2				32		68	27
	比較例 3					16	84	14

(注) その他配合物: チヌピン 234 (実施例 1~4)、アデカスタブ LA-31 (実施例 5、全比較例)

実施例 1~5 および比較例 1~3 より得られたアクリル樹脂フィルムの各測定結果を表 2 に示す。

【0165】

【表 2】

表2

	鉛筆 硬度	引張 試験 条件	試験前		試験後		HDT ℃	耐 擦傷性	耐成形白化性				耐熱 老化性 試験	耐芳香劑 性試験
			光沢	曇価	曇価	曇価差			木目 白化	割れ 白化	漆黒 割れ			
実施例1	HB	a	151	0.5	0.5	0	83	△	○	○	○	○	○	○
		b			1.4	0.9			○	○	○	○		
実施例2	F	a	153	0.5	0.6	0.1	87	○	○	○	○	○	○	○
		b			1.5	1.0			○	○	○	○		
実施例3	H	a	153	0.5	4.4	3.9	90	○	○	○	△	○	○	○
		b			14.6	14.1			○	○	○	○		
実施例4	H	a	153	0.5	0.8	0.3	92	○	○	○	○	○	○	○
		b			2.3	1.8			○	○	○	○		
実施例5	H	a	153	0.5	4.5	4.0	90	○	○	○	△	○	○	×
		b			14.4	13.9			○	○	○	○		
比較例1	4B	a	143	0.7	0.9	0.2	79	×	○	○	○	○	×	×
		b			5.3	4.6			○	○	○	○		
比較例2	HB	a	150	0.6	37.2	36.6	92	△	×	○	×	○	○	×
		b			68.4	67.8			×	○	×	○		
比較例3	2H	a	140	2.2	98.7	96.5	100	○	×	×	×	×	○	×
		b			フィルム破断のため 測定不能				×	×	×	×		

引張試験条件:

a: 巾 20mm、膜厚 125μm、チャック間距離 25mm、速度 50mm/min、温度 23°C  
b: 巾 20mm、膜厚 125μm、チャック間距離 25mm、速度 300mm/min、温度 15°C

鉛筆硬度がHB以上である、実施例1～5では、耐擦傷性に優れたアクリル樹脂フィルムを得ることができた。鉛筆硬度がF以上の実施例2～5においては特に優れた耐擦傷性を示し、傷つきは見られなかった。さらに、巾20mmの試験片をチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23°Cの条件で引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試

験方法にて測定した値との差が30%以下である実施例1～5では耐成形白化性において木目および漆黒の何れにおいても問題が生じなかった。

#### 【0166】

一方、鉛筆硬度がHB未満である比較例1では、耐擦傷性に欠けるものであり、さらに、熱変形温度が79℃のため、耐熱老化性を満たすものではなく、工業的利用価値は低くなってしまふ。上記引張試験の前後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値の差が30%を超える比較例2および3においては、耐成形白化性を十分に満たすものを得ることができず、木目・漆黒の両方において成形白化が目立ち、印刷柄が消えてしまふ等の工業的利用を考えると価値は低くなる。

#### 【0167】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、巾20mmの試験片をチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、ならびに鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であるアクリル樹脂フィルムを採用すると、インサート成形、またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するアクリル樹脂フィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インサート成形、またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足するアクリル樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 巾 2 0 mm の試験片をチャック間距離 2 5 mm、速度 5 0 mm / min、温度 2 3 ℃ の条件で引張試験を行った後の試験片を J I S K 7 1 3 6（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片を J I S K 7 1 3 6（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が 3 0 % 以下であり、ならびに鉛筆硬度（J I S K 5 4 0 0 に基づく測定）が 2 B 以上であるアクリル樹脂フィルムを提供する。

【選択図】 なし

特願 2003-004427

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社